

4. Resultados e Discussão

4.1. Reação $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

4.1.1. Medidas de área específica e distribuição de volume de poros

A Tabela 1 mostra as medidas de área específica BET de três aluminas, representadas respectivamente por D, E e N, como também das amostras preparadas 5MoD, 10MoD, 5MoE, 10MoE, 5MoN e 10MoN.

A alumina D apresenta $112 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de área específica enquanto suas correspondentes amostras, 5MoD e 10MoD, 102 e $92 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, nessa ordem. Para a alumina E, a medida de área é de $187 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, para a amostra 5MoE, $165 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e para a 10MoE, $135 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Já para a alumina N, e suas respectivas amostras 5MoN e 10MoN, os valores de área específica são os maiores, como: 229, 203 e $157 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Verifica-se que as aluminas apresentam área específica elevada, o que deve favorecer a reação com o MoO_3 em estado sólido.

Comparando-se os valores de área de cada alumina com os das respectivas amostras, constata-se uma diminuição considerável, principalmente nas amostras preparadas com os maiores teores de Mo (10MoD, 10MoE e 10MoN).

Tabela 1: Valores de área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas D, E e N e das amostras; 5MoD, 10MoD, 5MoE, 10MoE, 5MoN e 10MoN.

Teor de Mo ($\mu\text{mol Mo}/\text{m}^2$ de alumina)	Aluminas		
	D	E	N
0	112	187	229
5	102	165	203
10	92	135	157

Com relação à diminuição de área das amostras preparadas com alumina D, pode-se inferir que esse resultado é provavelmente devido a um certo grau de aglomeração das microesferas dessa alumina [BRAUN e APPEL, 1999], enquanto que a redução de área específica preparadas com as aluminas porosas E e N, é devido ao entupimento dos poros.

A Figura 8 traz as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio dos poros, para a alumina não-porosa D (curva a) e para as amostras 5MoD (curva b) e 10MoD (curva c).

Considerando-se o tipo de distribuição de volume de poros apresentada pela alumina D, pode-se evidenciar que a mesma não apresenta poros propriamente ditos, mas sim interstícios, ou seja, espaços vazios de tamanhos diferenciados gerados pelo empacotamento aleatório das microesferas que constituem a alumina, os quais se comportam como poros com respeito à adsorção/dessorção de N_2 (BRAUN et. al., 2000). Em relação às amostras 5MoD (b), e 10MoD (c), verifica-se que a textura é semelhante à da alumina, já que as respectivas curvas são bem parecidas; portanto, essas amostras também não apresentam poros.

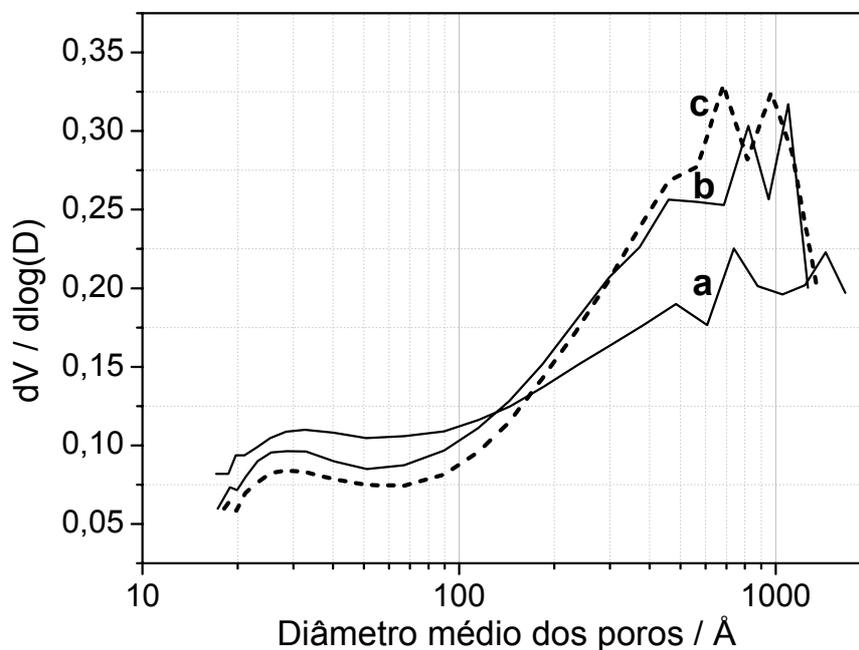


Figura 8: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log D$ relativas à alumina D (a) e às amostras 5MoD (b) e 10MoD (c).

Todavia, observa-se uma pequena diminuição da relação $dV/d\log(D)$ nas curvas das amostras 5MoD e 10MoD na região de diâmetro médio de 20 até cerca de 200 Å, o que pode significar uma redução dos espaços vazios dessa ordem de grandeza. Já no intervalo de 200 a 1100 Å, aproximadamente, observa-se o contrário, houve um aumento nessa faixa de diâmetro. Apesar disso, pode-se inferir que não houve mudança significativa de textura e que essas pequenas diferenças na relação $dV/d\log(D)$ se deve provavelmente a um certo grau de coalescimento da alumina D utilizada na preparação das amostras 5MoD e 10MoD, tendo em vista o tempo e a temperatura de tratamento.

A Figura 9 mostra as curvas de distribuição de volume de poros, na forma $dV/d\log(D) \times D$, para a alumina N (curva a) e para as amostras 5MoN (curvas b) e 10MoN (curva c).

Observa-se que as três curvas são muito semelhantes apresentando aspecto de gaussianas. Verifica-se na curva da alumina N diâmetro médio de poros em torno de 100 Å onde mostra valor máximo da relação $dV/d\log(D)$, como também nas das amostras 5MoN e 10MoN.

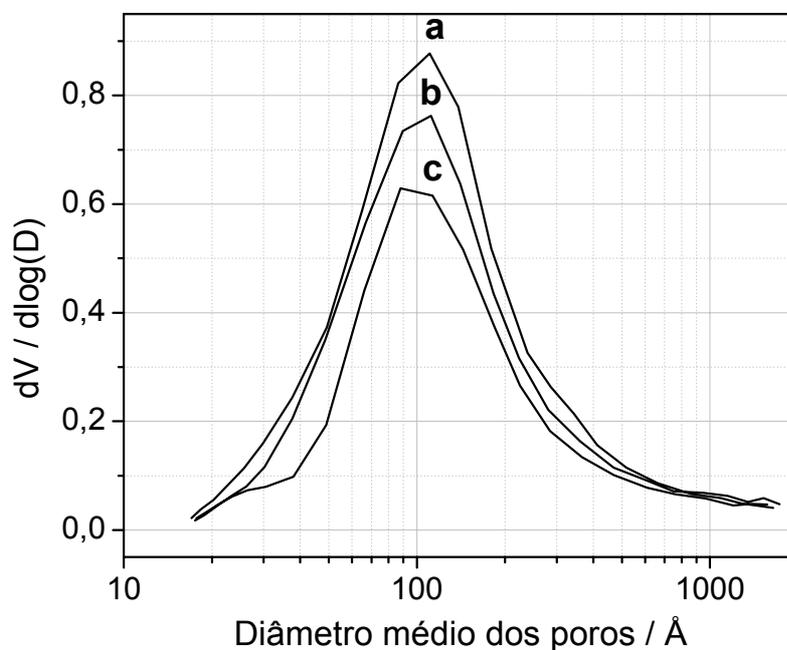


Figura 9: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log D$ relativas à alumina N (a) e às amostras 5MoN (b) e 10MoN (c).

Comparando-se a curva de distribuição da alumina N com as das amostras 5MoN e 10MoN, evidencia-se para a amostra 5MoN, uma diminuição nos valores $dV/d\log(D)$, praticamente em toda faixa de diâmetro da curva, da mesma maneira, é verificado para a amostra 10MoN, sendo que esta, mais pronunciada, o que pode estar relacionado com o entupimento dos poros devido à presença de MoO_3 ou por certo coalescimento da alumina devido ao tempo e temperatura de tratamento da mesma.

De acordo com os resultados, pode-se concluir que não houve mudança significativa na textura das amostras, tendo em vista a semelhança das curvas de distribuição.

A Figura 10 traz as curvas $dV/d\log(D) \times D$ para alumina E (curva a) e para as amostras 5MoE (curva b) e 10MoE (curva c).

A curva da alumina E, pelo tipo de distribuição, apresenta aspecto de gaussiana com diâmetro médio em torno de 100 Å, onde apresenta valor máximo da relação $dV/d\log(D)$, assim como a da alumina N (Fig. 9, curva a).

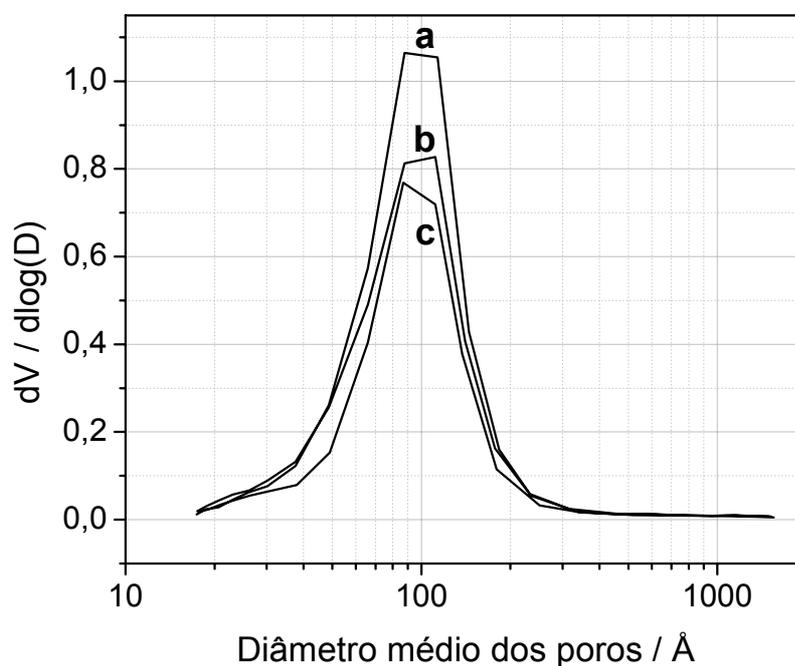


Figura 10: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas à alumina E (a) e às amostras 5MoE (b) e 10MoE(c).

Verifica-se que as curvas das amostras 5MoE e 10MoE têm aspecto bastante similar ao da alumina E cuja textura é bem homogênea, como pode ser evidenciado pelo formato das gaussianas. Entretanto, os valores de $dV/d\log(D)$ são menores em praticamente toda curva para as amostras 5MoE e 10MoE, podendo-se inferir que houve entupimento dos poros ou certo grau de coalescimento da alumina E, sendo esse efeito mais pronunciado na amostra 10MoE.

Da mesma maneira que o observado para os sistemas preparados com a alumina N, os resultados mostram que não houve alteração significativa na textura das amostras preparadas com alumina E.

A comparação da curva de distribuição da alumina N com a da alumina E, permite evidenciar uma textura mais homogênea para a alumina E.

4.1.2. Difração de raios-X

A Figura 11 traz os difratogramas da alumina E (padrão a), e os das amostras: 5MoE (padrão b), 10MoE (padrão c) e da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ contendo $10 \mu\text{mol/Mo/m}^2$ de alumina E para comparação, designada como 10MoEmf (padrão d).

Observa-se que a alumina E apresenta o difratograma característico da alumina γ , a qual é um composto pouco cristalino, pois apresenta basicamente modulações de intensidades fracas e difusas. Esse padrão de difração é compatível com o modelo de rede aleatória, e tem sido atribuído à tendência de organização em curta distância (DEGUSSA, 1997).

O óxido de molibdênio utilizado é de estrutura cristalina pertencente ao sistema ortorrômbico (JCPDS 5-0508), grupo espacial $P\ bnm-D26$. As reflexões mais intensas correspondem aos planos cristalinos: $hkl = (021)$ ($2\theta = 27,36^\circ$), $hkl = (110)$ ($2\theta = 23,35^\circ$) e $hkl = (040)$ ($2\theta = 25,72^\circ$), e pode ser descrito como contendo quatro unidades MoO_3 por célula unitária. Na verdade, sua estrutura representa um estado de transição entre a coordenação tetraédrica e octaédrica, e pode ser considerada como sendo constituída por grupamentos MoO_4 ligados tetraedricamente compartilhando dois átomos de oxigênio dos vértices com dois outros grupos MoO_4 vizinhos, de maneira a formar cadeias ao longo da direção do eixo c ; essas cadeias apresentam-se condensadas no plano $a-c$, formando, assim, a

estrutura em camadas do MoO_3 , as quais por sua vez, são unidas ao longo do eixo *b* por interações de van der Waals (KIHNBORG, et al., 1995). As principais reflexões referentes ao óxido de molibdênio estão assinalados com asterisco (*) no difratograma da amostra 10MoEmf.

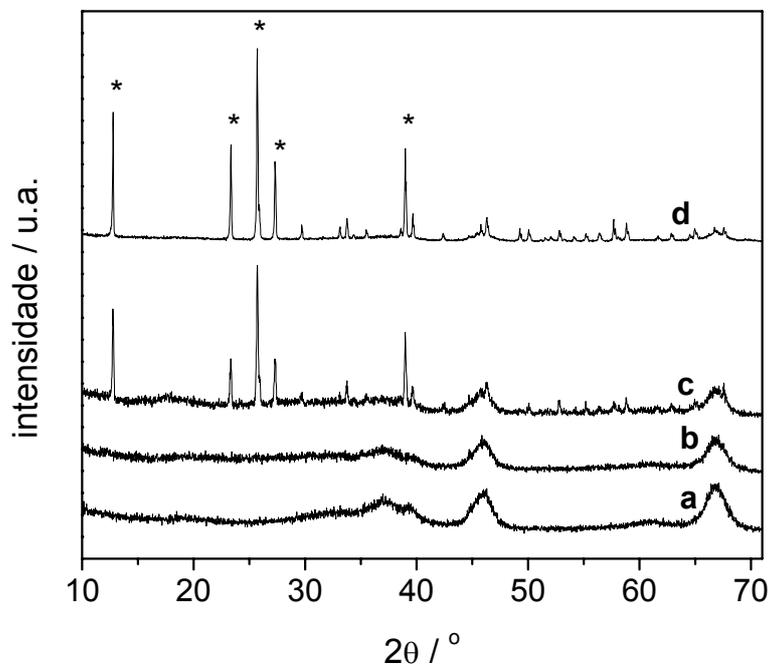


Figura 11: Padrões de difração de raios-X da alumina E (a), das amostras: 5MoE (b), 10MoE (c) e da mistura física 10MoEmf (d).

Pelo padrão de difração da mistura física (padrão d), observam-se reflexões referentes aos respectivos óxidos isolados; entretanto, a comparação do difratograma da mistura física com o da amostra 10MoE (padrão c) permite verificar que as intensidades das reflexões referente ao MoO_3 diminuíram. Com relação à amostra 5MoE não se verifica nenhuma reflexão referente ao MoO_3 . Embora o padrão da mistura física 5MoEmf não esteja mostrado nesta figura, verificou-se a mesma tendência de diminuição da intensidade das reflexões referentes ao MoO_3 com relação à amostra preparada 5MoE. Além disso, deve-se ressaltar que os padrões das amostras não apresentaram reflexões devidas a novas fases cristalinas, tais como molibdatos de alumínio, as quais poderiam ter-se formado durante a reação.

Desta forma, pode-se concluir que ocorreu uma transformação de parte dos cristais de óxido de molibdênio em espécies não detectadas por difração de raios-X.

Na Figura 12, estão mostrados os difratogramas da alumina N (padrão a), das amostras 5MoN (padrão b) e 10MoN (padrão c) e ainda do MoO_3 (padrão d) para comparação.

A alumina N (padrão a) também é uma γ -alumina, e apresenta padrão de difração com características bem semelhantes ao da alumina E (Fig. 11, padrão a), sendo então pouco cristalina e com basicamente modulações de intensidades fracas e difusas.

Com relação à amostra 5MoN (padrão b), não se verifica nenhuma reflexão referente à fase cristalina do MoO_3 , sendo idêntico ao da alumina N (padrão a). Já para a amostra 10MoN (padrão c), estão presentes reflexões referentes ao MoO_3 , as quais estão assinaladas com asterisco (*) na figura.

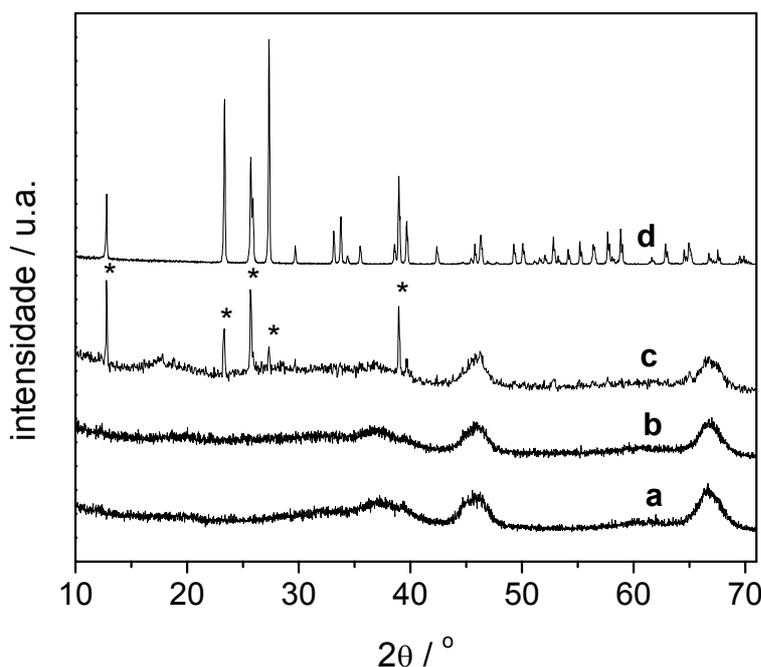


Figura 12: Padrões de difração de raios-X da alumina N (a), das amostras: 5MoN (b), 10MoN (c) e do MoO_3 (d). As intensidades do padrão do MoO_3 foram reduzidas para melhor visualização.

Nos padrões das amostras 5MoN e 10MoN também não se verifica reflexões referentes a novas fases cristalinas, da mesma maneira que observado

para as amostras 5MoE e 10MoE (Fig. 11, padrões *b* e *c*). Apesar da figura 12 não apresentar nenhum padrão de difração de mistura física, é possível atribuir que devido ao método de preparação, há uma tendência da diminuição das reflexões referentes aos cristais MoO_3 se transformando em espécies dispersas sobre a superfície da alumina.

Estão dispostos na Figura 13, os difratogramas da alumina D (padrão *a*), das amostras 5MoD (padrão *b*) e 10MoD (padrão *c*) e ainda MoO_3 (padrão *d*) para comparação.

A alumina D pertence ao sistema tetragonal δ (JCPDS 16-394), com estrutura também pouco cristalina como as demais.

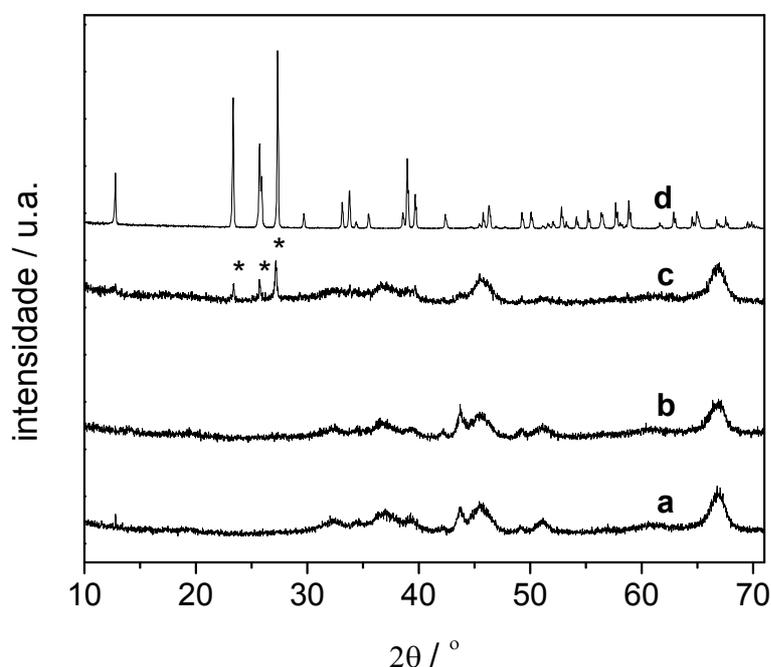


Figura 13: Padrões de difração de raios-X da alumina D (a), e os das amostras: 5MoD (b), 10MoD (c) e do MoO_3 (d). As intensidades do padrão do MoO_3 foram reduzidas para melhor visualização.

A amostra 5MoD (padrão *b*), da mesma maneira que a amostra 5MoN (Fig. 12, padrão *b*), não apresenta reflexões referentes à fase cristalina do óxido de molibdênio sendo seu difratograma bem semelhante ao da alumina (padrão *a*). Já para a amostra 10MoN (padrão *c*) verifica-se a presença das reflexões mais intensas referentes ao MoO_3 , as quais estão identificadas com asterisco (*).

Portanto, os resultados apresentados pelos difratogramas obtidos com as amostras preparadas com as três aluminas E, N e D, permite inferir que há, em todas, uma certa tendência de diminuição das reflexões referentes ao MoO_3 .

4.1.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível

A Figura 14 traz os espectros de DRS das misturas físicas $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ nas concentrações de 5 e 10 $\mu\text{molMo}/\text{m}^2$ de alumina E, designadas 5MoEmf (espectro a) e 10MoEmf (espectro b), e ainda, das correspondentes amostras 10MoE (espectro c) e 5MoE (espectro d).

Observa-se que os espectros apresentam apenas uma banda de absorção na região UV-visível do espectro eletrônico, a qual corresponde ao íon Mo(VI) com configuração eletrônica d^0 . Essa banda se origina da transição do elétron do nível de valência para o nível de condução, e é atribuída à transferência de carga metal-ligante (LMCT): $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, geralmente observada entre 200 e 400 nm. A posição dessa banda indica dispersão das espécies de Mo sobre o suporte, sendo que para o MoO_3 , ela ocorre em, aproximadamente, 360 nm (FOURNIER et al., 1989), ao passo que, para espécies semelhantes ao ânion MoO_4^{2-} , na qual não existe ligação entre Mo vizinhos, o máximo dessa banda ocorre por volta de 225 nm (BRAUN et. al., 2000 e WEBER et. al., 1995).

As misturas físicas 5MoEmf (a) e 10MoEmf (b), apresentam espectros com máximo da banda de absorção em torno de 350 nm. Entretanto, os espectros das respectivas amostras 5MoE (d) e 10MoE (c) mostram o máximo da banda deslocadas para em torno de 280 nm. Verifica-se ainda, nos espectros dessas amostras (5MoE e 10MoE), maior intensidade das bandas em relação às suas correspondentes misturas físicas.

Deve-se lembrar que os espectros de reflectância difusa na região do UV-visível podem distinguir fases dispersas e cristalinas de óxidos e sais pela intensidade de absorção da banda do espectro, visto que, para uma fase dispersa em monocamada ou submonocamada, a intensidade aumenta acentuadamente devido ao efeito de múltiplas reflexões entre a luz e a espécie dispersa (LIPSCH e SCHUIT, 1969, XIE e TANG, 1990) quando comparada a materiais cristalinos.

Portanto, pode-se concluir que, nas amostras 5MoE (d) e 10MoE (c), estão presentes espécies dispersas de Mo diferentes MoO₃ original que foram geradas na preparação pela interação entre o MoO₃ e a alumina E.

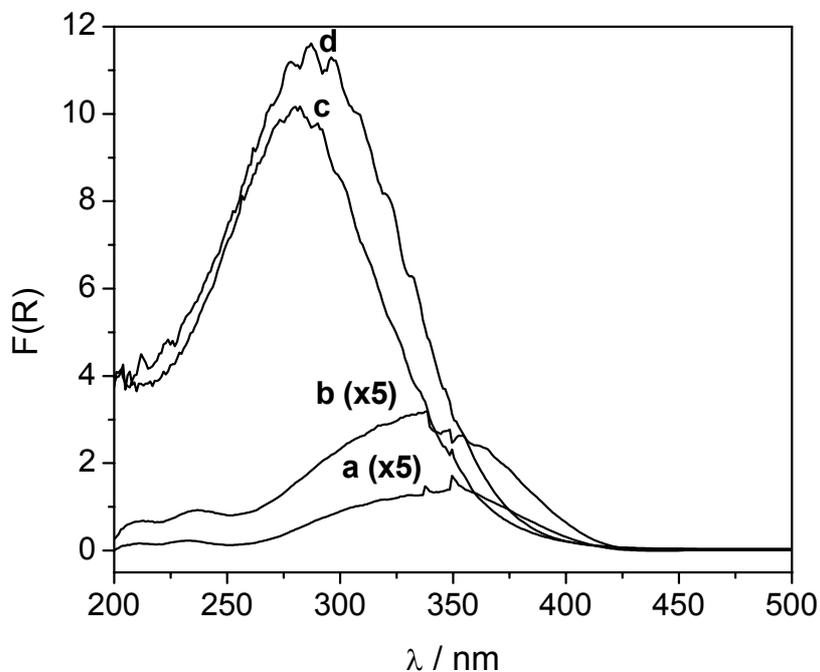


Figura 14: Espectros de DRS das misturas físicas 5MoEmf (a), 10MoEmf (b) e das amostras: 10MoE (c) e 5MoE (d).

Na Figura 15, estão dispostos os espectros DRS das amostras 5MoN (espectro a) e 10MoN (espectro b), enquanto que na Figura 16 estão os das amostras 5MoD (espectro a) e 10MoD (espectro b).

O espectro da amostra 5MoN apresenta o máximo da banda de absorção em torno de 225 nm, assim como o da amostra 10MoN. Todavia, o espectro desta última, mostra maior intensidade da banda.

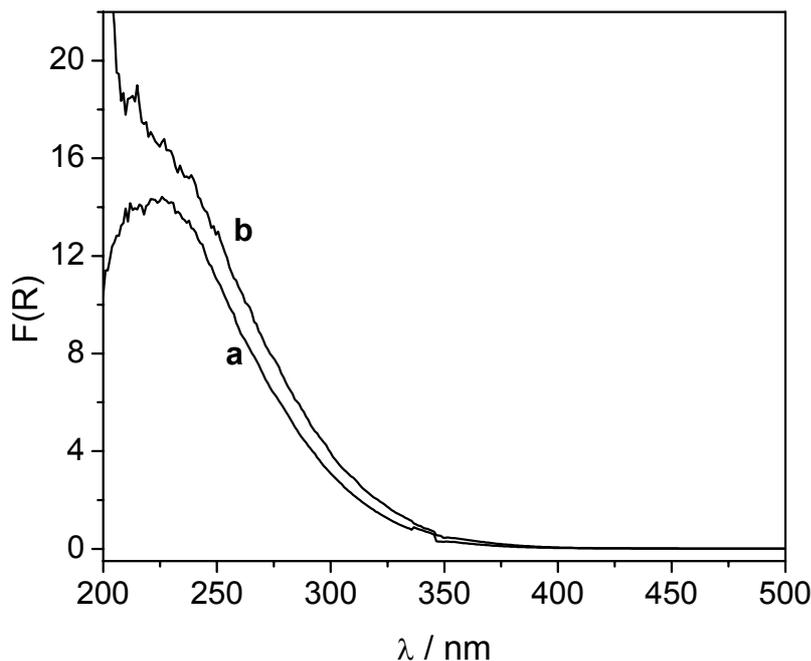


Figura 15: Espectros de DRS das amostras 5MoN (a) e 10MoN (b).

Na Figura 16, verifica-se que o espectros das amostras 5MoD e 10MoD apresentam o máximo da banda na região de mesmo comprimento de onda observadas para as amostras 5MoN e 10MoN (Fig. 15), ou seja, em torno de 225 nm. Evidencia-se também que o espectro da amostra 10MoD apresenta maior intensidade da banda em relação ao da amostra 5MoD.

Esses resultados mostram a ocorrência da reação do óxido de molibdênio com as três aluminas estudadas E, N e D. Ao se comparar a dispersão das espécies de Mo geradas sobre a alumina porosa E com máximo da banda em torno de 280 nm e a alumina porosa N com máximo em 225 nm, verifica-se maior dispersão para as amostras preparadas com a alumina N. Já, quando se compara a alumina porosa N com a não-porosa D com o máximo da banda em 225 nm, verifica-se a mesma dispersão, sendo que para a alumina D, as espécies geradas de Mo sobre a superfície, podem estar atribuídos ao ânion $[\text{MnO}_4]^{2-}$ (BRAUN et. al., 2000). Entre as três aluminas pode-se evidenciar ainda, que a reação do MoO_3 com a alumina E, gerou espécies de Mo mais condensadas que as geradas pelas aluminas N e D.

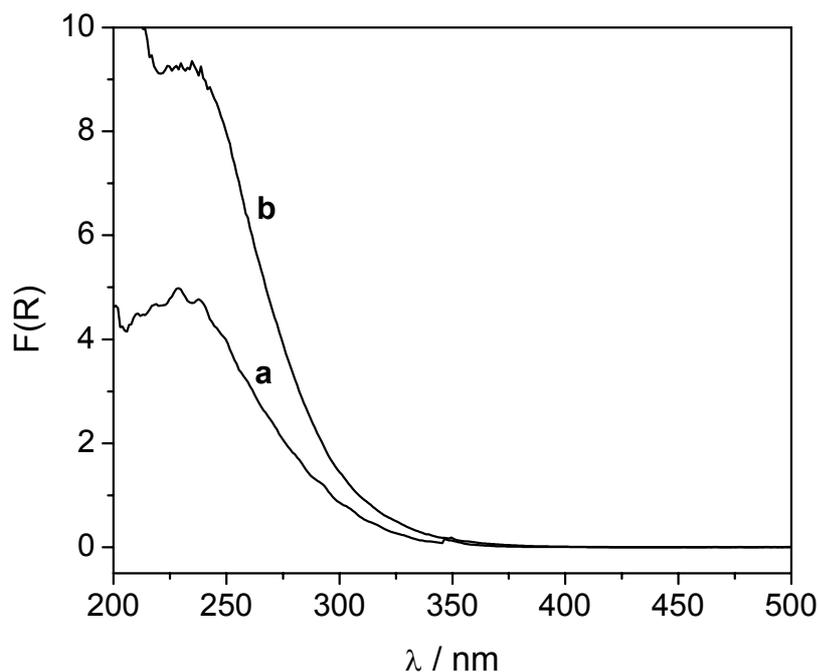


Figura 16: Espectros de DRS das amostras 5MoD (a) e 10MoD (b).

Desta forma pode-se inferir que o grau de dispersão independe da textura porosa ou não-porosa do suporte.

4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 17, 18 e 19 mostram os espectros de FTIR registrados na região de vibração dos grupos hidroxila das aluminas E, N e D e dos respectivos sistemas Mo/Al₂O₃ obtidos com essas aluminas. As frequências máximas de vibração das bandas observadas em cada um dos espectros estão relacionadas na Tabela 2.

A Figura 17 traz os espectros da alumina E (espectro a) e das amostras 5MoE (espectro b) e 10MoE (espectro c).

Observa-se no espectro da alumina E, três bandas de absorção, uma em 3673 cm⁻¹, e outras duas em 3722 e 3768 cm⁻¹, todas típicas de vibrações comumente relatadas para aluminas de transição (MESTL e KNÖZINGER, 1997) sendo as duas últimas correspondentes às vibrações de hidroxilas mais básicas. Entretanto, para as amostras 5MoE (b) e 10MoE (c), nenhuma banda é observada.

Com esses resultados pode-se inferir que o desaparecimento das bandas de absorção nas três regiões está relacionado com o consumo das hidroxilas pelo MoO_3 formando espécies dispersas de molibdênio.

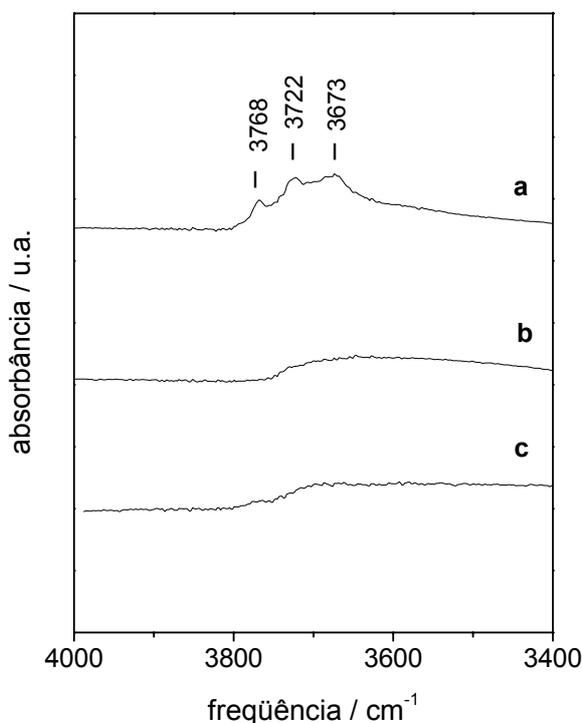


Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho da alumina E (a) e das amostras: 5MoE (b) e 10MoE (c).

A Figura 18 mostra os espectros FTIR para a alumina N (espectro a) e para as amostras 5MoN (espectro b) e 10MoN (espectro c).

A alumina N apresenta uma banda de absorção larga em 3568 cm^{-1} , e outras duas, correspondentes às vibrações de hidroxilas mais básicas, em 3676 e 3728 cm^{-1} . Com relação à amostra 5MoN (b), verifica-se duas bandas de menor intensidade em relação à alumina nas regiões de hidroxilas mais básicas, uma em 3686 cm^{-1} e outra em 3728 cm^{-1} . Já para a amostra 10MoN (c), nenhuma banda é verificada. No caso da amostra 5MoN, a presença dessas bandas, pode estar relacionada à baixa concentração de molibdênio relativamente ao alto grau de hidroxilação de alumina de partida.

Pode-se inferir, com esses resultados, que ocorreu a reação do MoO_3 sobre a superfície dessa alumina gerando espécies dispersas de Mo.

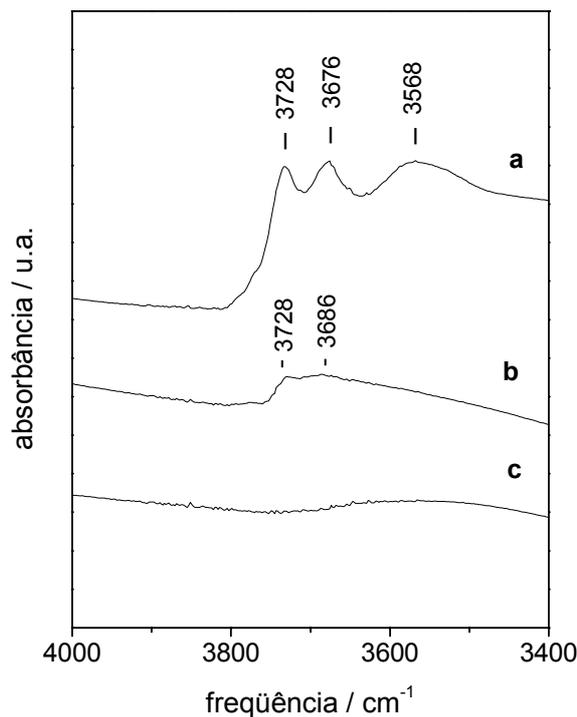


Figura 18: Espectros de absorção na região do infravermelho da alumina N (a) e das amostras: 5MoN (b) e 10MoN (c).

A Figura 19 traz os espectros da alumina D (espectro a), das amostras 5MoD (espectro b) e 10MoD (espectro c).

Verifica-se no espectro da alumina D duas bandas de absorção uma em 3680 cm^{-1} e outra em 3743 cm^{-1} correspondente às vibrações das hidroxilas mais básicas. Observa-se nos espectros das amostras 5MoD e 10MoD o desaparecimento das bandas, que deve estar relacionado ao consumo das hidroxilas superficiais pelo óxido de molibdênio.

Os resultados dos cálculos para determinação da densidade dos grupos hidroxila mostram que a alumina D apresenta 0,029 u.a. sendo mais hidroxilada do que as aluminas E e N que apresentaram praticamente os mesmos valores de densidade, ou seja, 0,014 e 0,013 u.a. respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados, evidencia-se a ocorrência da interação no estado sólido do MoO_3 com as três aluminas utilizadas (E, N e D), gerando espécies de Mo sobre esses suportes devido ao tratamento térmico.

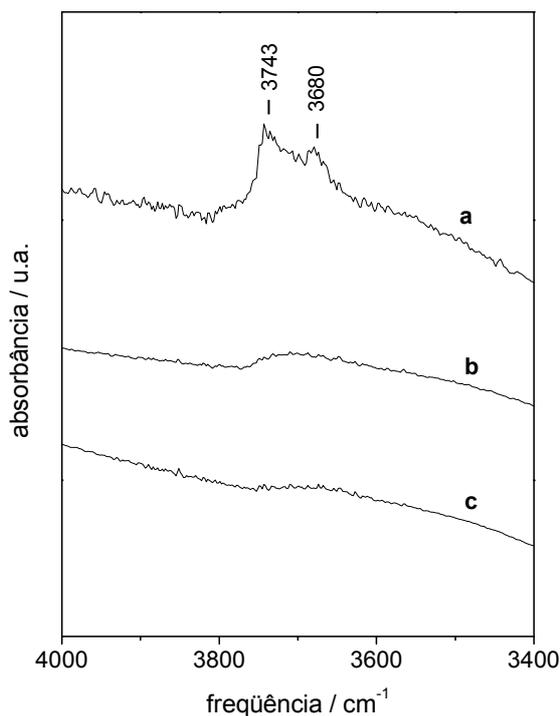


Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho da alumina D (a) e das amostras: 5MoD (b) e 10MoD (c).

Os resultados mostram que todas as amostras preparadas com maior concentração de MoO_3 ($10 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$ de alumina E, N e D), não apresentaram bandas correspondentes às vibrações de hidroxilas, o que significa total consumo dos grupos hidroxila. No entanto, para as amostras preparadas com menor teor de Mo (5MoE, 5MoN e 5MoD), apenas a 5MoN apresenta duas bandas na região de hidroxilas mais básicas, as quais podem estar relacionadas com a menor concentração de óxido de molibdênio utilizada na preparação dessas amostras e à distribuição de grupos hidroxila dessa alumina.

A comparação dos resultados obtidos com as aluminas E, N e D mostram a ocorrência da reação do MoO_3 na superfície dessas aluminas, independente da porosidade. Entretanto, as diferentes dispersões das espécies de Mo verificadas pelos resultados de DRS nas amostras preparadas com as duas aluminas porosas (N e E), parece mostrar que a reatividade dos compostos depende da presença de grupos hidroxila de caráter mais básico, como evidenciado pelos resultados de FTIR.

Tabela 2: Valores de FTIR (cm^{-1}) correspondentes às vibrações das hidroxilas das amostras: Alumina E, Alumina N, Alumina D, 5MoE, 10MoE, 5MoN, 10MoN, 5MoD e 10MoD.

Amostras	Hidroxilas mais básicas	Hidroxilas menos básicas
Alumina E	3722 e 3768	3673
Alumina N	3676 e 3728	3568
Alumina D	3743	3680
5MoE	-	-
10MoE	-	-
5MoN	3686 e 3728	-
10MoN	-	-
5MoD	-	-
10MoD	-	-

4.1.5. Conclusões

Ocorre a interação sólido-sólido entre o óxido de molibdênio e aluminas porosas, apesar da maior dificuldade de difusão de massa devido à textura das mesmas, formando estruturas de Mo diferentes do óxido original, sendo que a maior dispersão, sobre o suporte, das espécies de Mo geradas parece estar relacionada à presença de grupos hidroxila mais básicos.

4.2. Reação $\text{WO}_3 + \text{ZrO}_2$

4.2.1. Medidas de área específica e distribuição de volume de poros

A Tabela 3 relaciona as medidas de área específica BET da zircônia tratada a 773 K e 973 K, como também das amostras preparadas: 10WZ7, 16WZ7, 10WZ9 e 16WZ9.

A zircônia apresenta área específica elevada de $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, da mesma forma que a tratada a 773 K, evidenciando, desta forma, que a zircônia tratada a essa

temperatura (773 K) não chega a alterar o valor de área específica. Já a tratada a 973 K sofreu uma grande redução, apresentando área de $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o que pode ser atribuída a um grau significativo de coalescimento.

A amostra 10WZ7 apresenta valor de área bastante reduzida, em comparação à da zircônia-773 K, com valor de $54 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O mesmo pode ser verificado para 16WZ7 que apresenta área de $49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Assim, pode-se inferir que o maior teor de W praticamente não afetou os valores de área. As amostras 10WZ9 e 16WZ9, tratadas à 973 K, apresentam áreas específicas com valores de $51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, os quais estão bem próximos aos valores das amostras tratadas a 773 K.

Observa-se, desta maneira, para todas amostras preparadas, medidas de área muito próximas, independente da concentração ou temperatura de calcinação. No entanto, quando se compara as amostras tratadas à 773 K (10WZ7 e 16WZ7), com a respectiva zircônia, verifica-se que a redução de área dessas amostras pode estar relacionada a um certo grau de coalescimento da zircônia e/ou entupimento dos poros pela presença dos cristais de WO_3 . Por outro lado, o maior valor de área observado para as amostras 10WZ9 e 16WZ9, em comparação com o da zircônia-973 K, pode ser atribuído à estabilização da área da zircônia conferida pelo tungstênio (SCHEITHAUR et al., 1998).

Tabela 3: Valores de área específica da zircônia, zircônia-773 K, zircônia-973 K e das amostras preparadas: 10WZ7, 16WZ7, 10WZ9 e 16WZ9.

	Área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Zircônia	105
Zircônia-773 K	105
Zircônia-973 K	28
10WZ7	54
16WZ7	49
10WZ9	51
16WZ9	45

A Figura 20 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros, na forma $dV/d\log(D)$ versus o diâmetro médio de poros, obtidas para a zircônia (curva a) e para as amostras 10WZ7 (curva b) e 16WZ7 (curva c).

Observa-se para a curva da zircônia, como também para as das amostras 10WZ7 e 16WZ7, aspecto de gaussianas. Podendo-se, portanto, inferir que essas são basicamente mesoporosas.

Pela curva da zircônia, observa-se diâmetro médio em torno de 90 Å, para a amostra 10WZ7, de 150 Å, da mesma forma que a 16WZ7. Todas com praticamente os mesmos valores de máximo de $dV/d\log(D)$. Comparando-se as curvas das amostras 10WZ7 e 16WZ7 com a da zircônia, verifica-se que ocorre, na região de, aproximadamente, 30 a 100 Å, uma redução na relação $dV/d\log(D)$ das amostras preparadas, provavelmente atribuída a um certo grau de coalescimento da zircônia pelo efeito térmico e entupimento dos poros pela presença dos cristais de WO_3 . Apesar disso, observa-se, pelo tipo de distribuição de volume de poros observado nas curvas das amostras 10WZ7 e 16WZ7, que essas apresentam características semelhantes às da zircônia, ou seja, que não ocorreu alterações significativas nas propriedades texturais desse suporte.

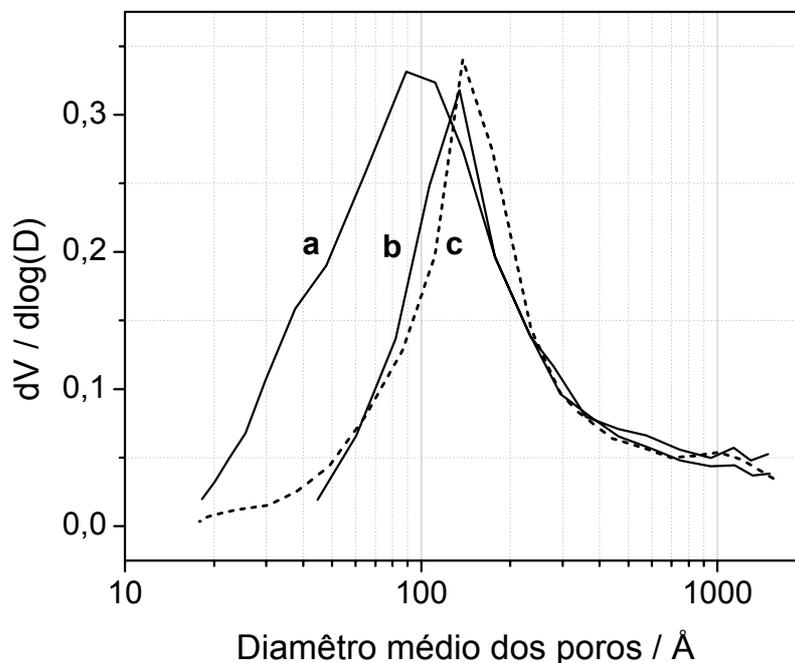


Figura 20: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log(D)$ x D relativas à zircônia (a) e às amostras 10WZ7 (b) e 16WZ7(c).

Na Figura 21, estão dispostas as curvas de distribuição na forma $dV/d\log(D) \times D$ da zircônia-973 K (curva a) e das amostras 10WZ9 (curva b) e 16WZ9 (curva c).

Observa-se que as curvas dessas amostras apresentam aspecto de gaussianas, sendo, então, basicamente mesoporosas, da mesma forma que as das amostras 10WZ7 e 16WZ7. Verifica-se que as curvas das amostras 10WZ9 e 16WZ9 apresentam diâmetro médio de poros em aproximadamente, 200 Å. A comparação dessas curvas com aquela apresentada pela zircônia (Fig. 20, curva a) evidencia que não ocorreu alteração significativa na textura do suporte pela preparação da amostra quando essa foi realizada a 973 K.

A Fig. 21 traz também a curva $dV/d\log(D) \times D$ para a zircônia tratada a 973 K (curva a). Verifica-se que a curva mostra-se bastante diferente daquelas das amostras 10WZ9 e 16WZ9. Para essa amostra, há predominância de poros na região de 200-500 Å. Esse resultado concorda com os valores obtidos de área e confirma o efeito do WO_3 em estabilizar a área, e, portanto, a textura desse suporte.

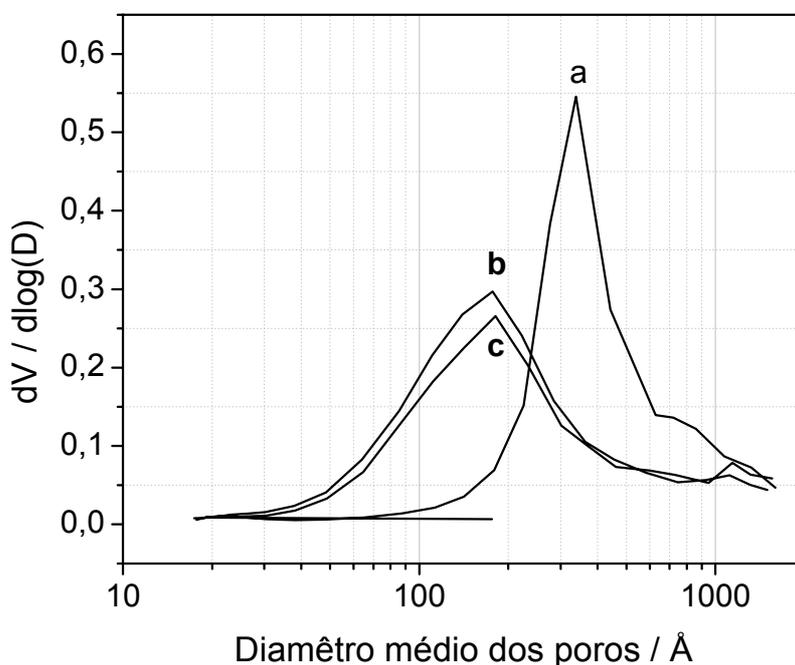


Figura 21: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas à zircônia-973 K (a) e às amostras 10WZ9 (b) e 16WZ9 (c).

Esses resultados mostram, portanto, que a preparação não gerou alterações significativas na textura da zircônia utilizada, tanto quando essa é realizada a 773 K como 973 K.

4.2.2. Difração de raios-X

Na Figura 22, estão mostrados os difratogramas da zircônia (padrão a), e do WO_3 (padrão b).

A zircônia é de estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico ($m\text{-ZrO}_2$) de referência JCPDS 37-1484, cujas reflexões mais intensas correspondem aos seguintes planos cristalinos: $hkl = (-111)$, em $2\theta = 28,17^\circ$, $hkl = (111)$ ($2\theta = 31,47^\circ$) e $hkl = (022)$ ($2\theta = 50,12^\circ$). O óxido de tungstênio utilizado é de estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico (JCPDS 43-1035), cujo grupo espacial é $P21/n$. As reflexões mais intensas correspondem aos planos cristalinos: $hkl = (002)$ ($2\theta = 23,12^\circ$), $hkl = (200)$ ($2\theta = 24,38^\circ$), $hkl = (020)$ ($2\theta = 23,58^\circ$) e $hkl = (202)$ ($2\theta = 34,15^\circ$).

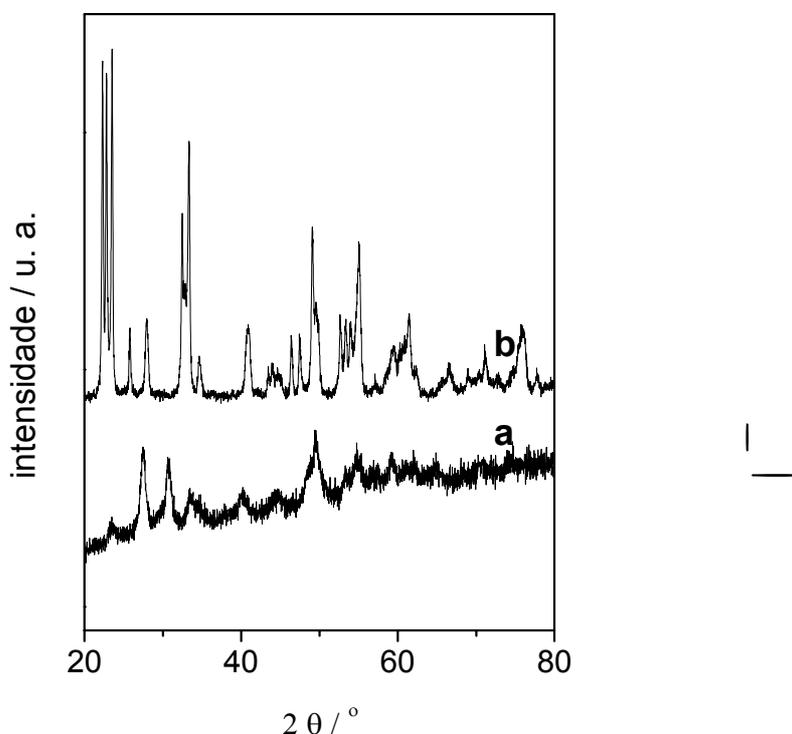


Figura 22: Padrões de difração de raios-X da zircônia (a) e do WO_3 (b).

Comparando-se os difratogramas dos dois óxidos, verifica-se que as intensidades das reflexões referentes aos planos cristalinos do WO_3 , são bem maiores, evidenciando sua maior cristalinidade.

Pode-se ainda observar que algumas das reflexões são coincidentes em determinados ângulos de difração, como em aproximadamente, 28° , 50° e 55° .

A Figura 23 mostra os difratogramas da zircônia (padrão a) das amostras 10WZ9 (padrão b) e 10WZ7 (padrão c), e da mistura física 10WZmf (padrão d), para comparação. As principais reflexões referentes ao óxido de tungstênio estão assinalados com asterisco (*).

Pelo padrão de difração da mistura física 10WZmf (padrão d), verificam-se reflexões referentes tanto da zircônia quanto à fase óxida de WO_3 . Não se observa nos difratogramas das amostras 10WZ7 e 10WZ9, nenhuma reflexão referente a novas fases cristalinas.

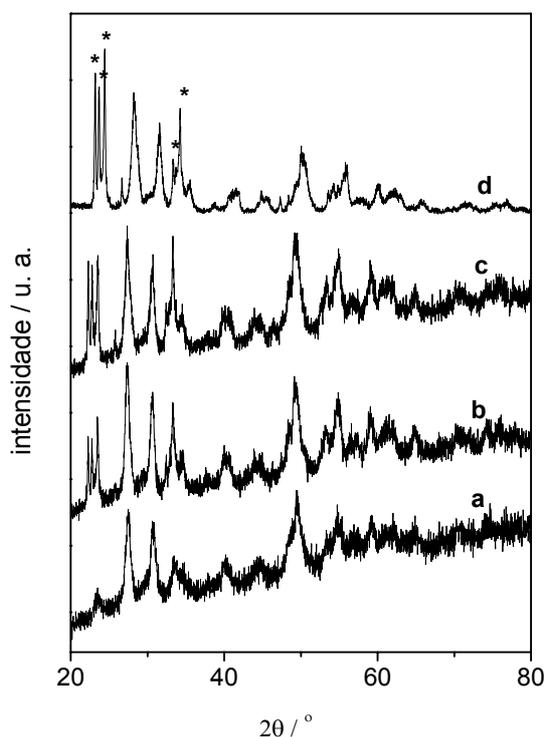


Figura 23: Padrões de difração de raios-X da zircônia (a), das amostras: 10WZ9 (b), 10WZ7 (c) e da mistura física 10WZmf (d).

No difratograma da amostra 10WZ7 (padrão c), observa-se menor intensidade das reflexões referentes aos cristais de WO_3 , quando se compara com

o da mistura física. Para a amostra 10WZ9 (padrão b), verifica-se que ocorre também diminuição na intensidade das reflexões, sendo essa mais pronunciada. Pode-se inferir, nesse caso, que a maior temperatura de calcinação no tratamento da amostra contribuiu para maior transformação dos cristais de óxido de tungstênio.

Portanto, os resultados evidenciam que parte dos cristais de WO_3 foram transformados em espécies diferentes do óxido original sobre a superfície da zircônia, as quais não são detectadas por difração de raios-X

A Figura 24 traz os difratogramas da zircônia (padrão a), das amostras 16WZ7 (padrão b), 16WZ9 (padrão c) e da mistura física 16WZmf (padrão d), para comparação. Estão identificados, na figura, as principais reflexões referentes ao WO_3 .

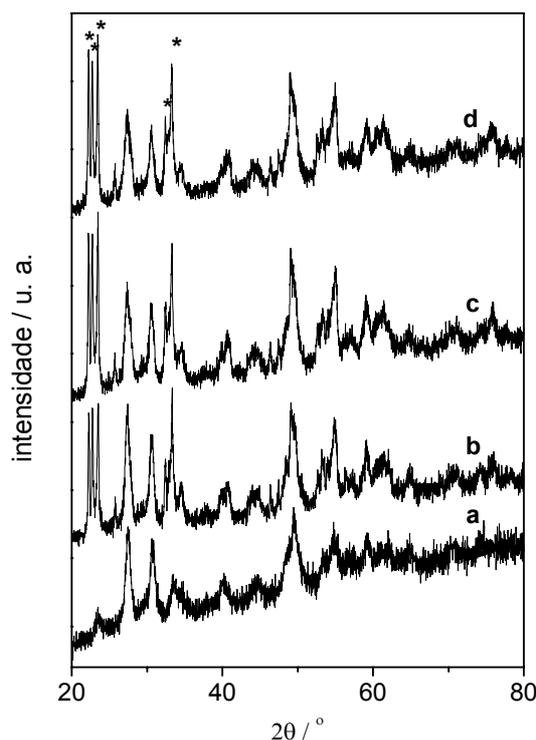


Figura 24: Padrões de difração de raios-X da zircônia (a), das amostras: 16WZ7 (b), 16WZ9 (c) e da mistura física 16WZmf (d).

Verifica-se no padrão da mistura física 16WZmf (padrão d), reflexões referentes à zircônia, bem como às dos cristais de WO_3 . Não se observa, nos

difratogramas das amostras 16WZ7 e 16WZ9, nenhuma reflexão referente a novas fases cristalinas.

No padrão de difração da amostra 16WZ7 (padrão c), observa-se, que as intensidades das reflexões estão muito próximas das reflexões referente ao óxido de tungstênio, quando se compara com o da mistura física. Quanto ao padrão da amostra 16WZ9 (padrão b), já é possível identificar claramente uma diminuição das intensidades. Da mesma maneira que o verificado para a amostra 10WZ9 (Figura 22), a maior redução das intensidades das reflexões, está também atribuída à maior temperatura de calcinação com relação à respectiva mistura física.

Esses resultados mostram que houve transformação dos cristais de WO_3 em espécies de W diferentes do óxido original, e que a maior temperatura de calcinação utilizada no tratamento para preparação dessas amostras favoreceu uma maior transformação.

4.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível

A Figura 25 mostra os espectros de DRS da mistura física 10WZmf (espectro a) e das amostras 10WZ7 (espectro b) e 10WZ9 (espectro c).

Observa-se que os espectros apresentam bandas na região do UV-visível, as quais correspondem ao íon W^{6+} . Essas bandas se originam da transição do elétron de valência para o nível de condução, e são atribuídas à transferência de carga metal-ligante (LMCT) $O2p \rightarrow W5d \rightarrow O2p$, geralmente observadas entre 200 e 700 nm (GREENWOOD e EARNSHAW, 1989).

O espectro da mistura física 10WZmf apresenta uma única banda de absorção com máximo em 370 nm sendo essa atribuída ao WO_3 , enquanto que as amostras 10WZ7 e 10WZ9, apresentam duas bandas, uma em 370 nm e outra em 270 nm. Verifica-se que as bandas registradas em 270 nm em ambas as amostras apresentam maior intensidade quando se compara com as registradas em 370 nm nas respectivas amostras. Observa-se também, que a intensidade da banda em 270 nm é maior para a amostra 10WZ9, enquanto que a banda em 370 nm é maior para a amostra 10WZ7.

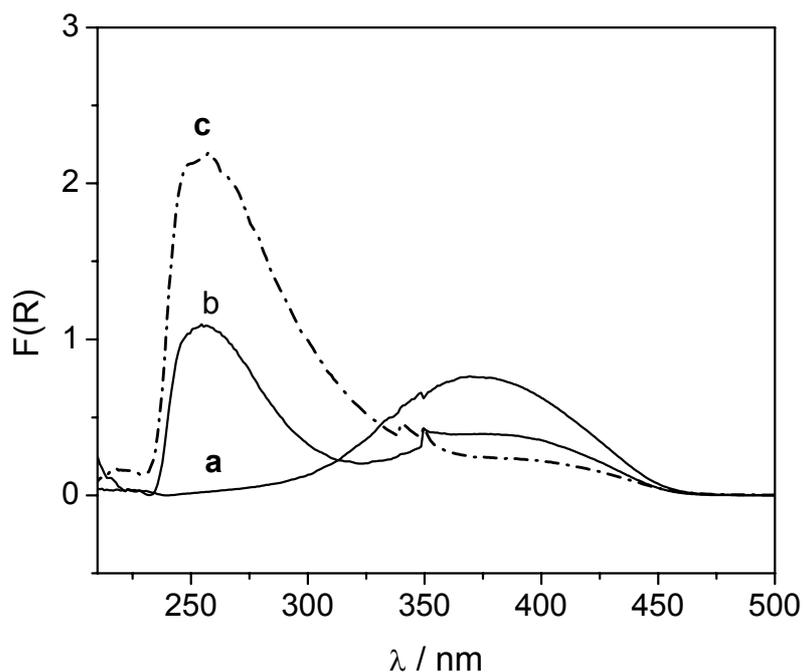


Figura 25: Espectros de DRS da mistura física 10WZmf (a) e das amostras 10WZ7 (b) e 10WZ9 (c).

Esses resultados mostram que, apesar desses espectros não terem sido medidos quantitativamente, as amostras preparadas apresentaram menor quantidade do WO_3 que a mistura física o qual deve ter sido transformado em espécies diferentes do óxido original. Verifica-se ainda, que a maior intensidade da banda em 270 nm mostrada no espectro da amostra 10WZ9, em relação a 10WZ7, pode ser atribuída a maior temperatura de calcinação, concordando assim, com os resultados de raios-X.

Pode-se inferir então, que a formação da segunda banda em menor comprimento de onda, evidencia a dispersão de parte dos cristais de WO_3 sobre a zircônia, com formação de espécies W devido ao efeito térmico (BARTON et. al., 1999).

Na Figura 26, estão dispostos os espectros de DRS da mistura física 16WZmf (espectro a) e das amostras 16WZ7 (espectro b) e 16WZ9 (espectro c).

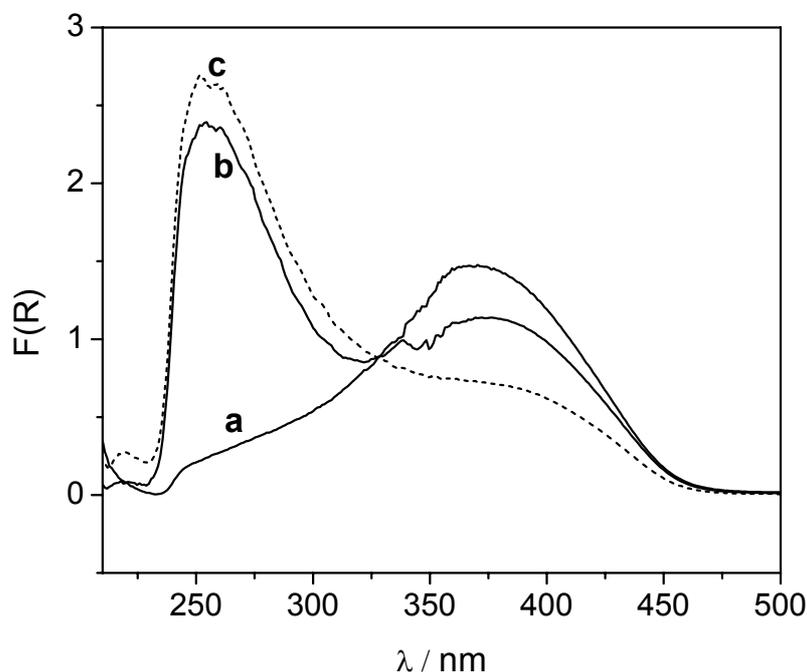


Figura 26: Espectros de DRS da mistura física 16WZmf (a) e das amostras 16WZ7(b) e 16WZ9 (c).

O espectro da mistura física 16WZmf, apresenta uma banda de absorção com máximo em torno de 370 nm. Já, as amostras 16WZ7 e 16WZ9, mostram duas bandas, uma em 370 nm e outra em 270 nm da mesma maneira que as amostras 10WZ7 e 10WZ9.

Dessa maneira, os resultados mostram que também ocorre a transformação de parte dos cristais de WO_3 em espécies dispersas de W pelo efeito do tratamento térmico, como verificado nas amostras preparadas com menor teor de W (10WZ7 e 10WZ9).

Pode-se inferir então que a maior temperatura em ambas concentrações, favoreceu a transformação do WO_3 em espécies dispersas de W formando sistemas WO_x/ZrO_2 . Pode-se ainda inferir para todas as amostras, independente da concentração ou temperatura de tratamento, a presença de WO_3 remanescente.

4.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 27 estão mostrados os espectros FTIR da zircônia (espectro a) e das amostras 10WZ7 (espectro b) e 10WZ9 (c), enquanto que a Figura 28, traz os das amostras 16WZ7 (espectro b) e 16WZ9 (espectro c) e da zircônia (espectro a) para comparação.

Verifica-se na Figura 27, que o espectro da zircônia apresenta duas bandas de absorção, uma em 3670 cm^{-1} e outra, em aproximadamente, 3766 cm^{-1} correspondentes às vibrações das hidroxilas mais básicas. Pode-se verificar no espectro da amostra 10WZ7, o desaparecimento da banda em frequência mais elevada ($\sim 3770\text{ cm}^{-1}$), indicando o consumo das hidroxilas mais básicas. Observa-se também, uma absorção contínua que se estende até frequências menores que 3000 cm^{-1} (com máximo em cerca de 3400 cm^{-1}). Absorções contínuas na região de infravermelho são geralmente registradas em sistemas com ligações de hidrogênio, as quais formam ligações altamente polarizáveis, levando então, a uma ampla distribuição de energia (SCHEITHAUER et al., 1998). Alguns autores (SCHEITHAUER, 1998 e DAVYDOV, 1982) têm, de fato, relatado resultados semelhantes em sistemas WO_x atuando como compensadores de carga. Esse fenômeno, onde prótons lábeis estabilizam a carga de vários ânions superficiais simultaneamente, parece ser característico de compostos com íons de elevado número de oxidação, como é o caso do Mo^{6+} e do V^{5+} (DAVYDOV, et al., 1994), e, neste estudo, do W^{6+} .

Observa-se também, no espectro da amostra 10WZ7, um aumento da intensidade da banda em, aproximadamente, 3670 cm^{-1} o qual pode estar associado à contribuição da vibração W-OH proveniente da fase WO_3 remanescente nas amostras, como evidenciado pelos resultados de DRS. Para a amostra 10WZ9, entretanto, não se observa bandas nessa região, indicando total consumo dos grupos hidroxila.

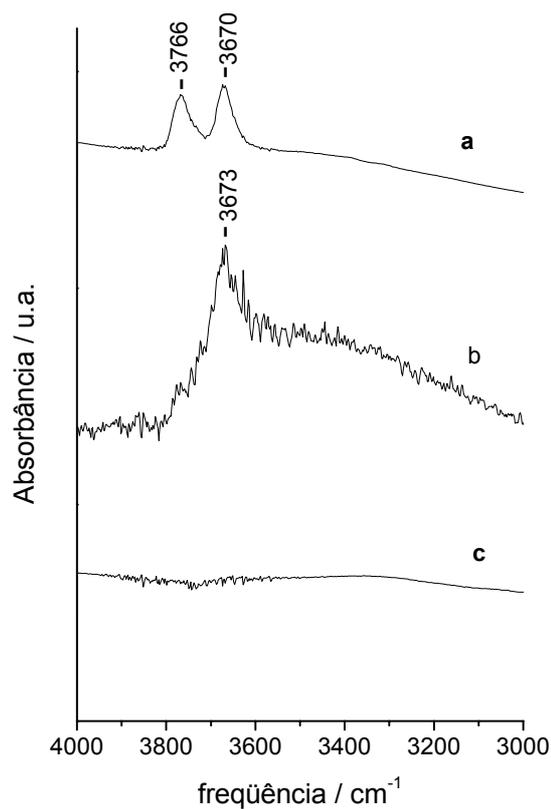


Figura 27: Espectros de absorção na região do infravermelho da zircônia (a) e das amostras: 10WZ7 (b) e 10WZ9 (c).

Assim, é possível inferir que os grupos hidroxila da zircônia reagiram com WO_3 gerando assim, as espécies dispersas de W.

Na Figura 28, verifica-se que os espectros das amostras 16WZ7 e 16WZ9 não apresentam as bandas verificadas para a ZrO_2 , em 3766 e 3670 cm^{-1} , mas, pode-se observar uma absorção contínua de 3750 a $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Portanto, esses resultados mostram que ocorre uma reação entre os grupos hidroxila da ZrO_2 com o WO_3 , gerando as espécies dispersas.

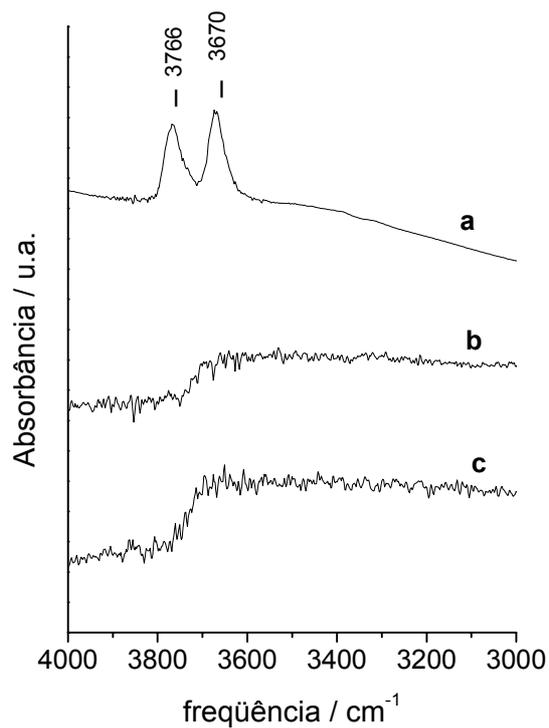


Figura 28: Espectros de absorção na região do infravermelho da zircônia (a) e das amostras: 16WZ7 (b) e 16WZ9 (c).

4.2.5. Conclusões

Ocorre a interação em estado sólido entre o WO_3 e a ZrO_2 com formação de espécies de tungstênio diferentes do óxido original, sendo que a utilização da maior temperatura de calcinação levou à formação de mais espécies de W dispersas sobre o suporte.